

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-190632
 (43)Date of publication of application : 05.07.2002

(51)Int.CI. H01L 43/12
 G01R 33/09
 G11B 5/39
 H01L 43/08

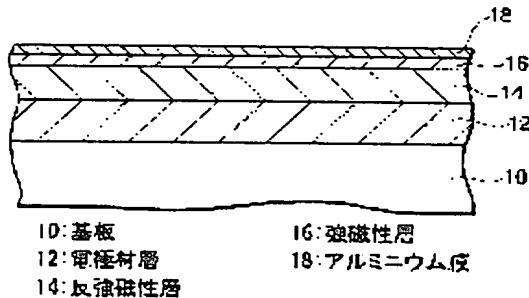
(21)Application number : 2000-386449 (71)Applicant : YAMAHA CORP
 (22)Date of filing : 20.12.2000 (72)Inventor : HIBINO SATOSHI

(54) METHOD FOR FORMING OXIDE FILM AND METHOD FOR FABRICATING MAGNETIC TUNNEL JUNCTION ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for forming a thin oxide film of alumina, or the like, in a short time without oxidizing the underlying layer.

SOLUTION: In the method for fabricating a magnetic tunnel junction element, when an alumina film is formed as a tunnel barrier film on a ferromagnetic layer 16 of Ni-Fe alloy, or the like, an aluminum film 18 is formed by sputtering on the ferromagnetic layer 16 and then oxidized while coating it with an alumina film by reactive sputtering. Assuming the aluminum film 18 is 1 (nm) thick and the coating alumina film is 0.2 (nm) thick, an alumina film of about 1.5 (nm) thick comprising a laminate of the oxidized aluminum film 18 and the coating alumina film is formed on the ferromagnetic layer 16. Surface of the ferromagnetic layer 16 is protected against oxidation by the aluminum film 18.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 20.01.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-190632

(P2002-190632A)

(43)公開日 平成14年7月5日(2002.7.5)

(51)Int.Cl.⁷

H 01 L 43/12
G 01 R 33/09
G 11 B 5/39
H 01 L 43/08

識別記号

F I

テ-マコート⁷(参考)

H 01 L 43/12
G 11 B 5/39
H 01 L 43/08
G 01 R 33/06

2 G 01 7
5 D 03 4
Z
R

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-386449(P2000-386449)

(22)出願日 平成12年12月20日(2000.12.20)

(71)出願人 000004075

ヤマハ株式会社
静岡県浜松市中沢町10番1号

(72)発明者 日比野 三十四

静岡県浜松市中沢町10番1号ヤマハ株式会
社内

(74)代理人 100075074

弁理士 伊沢 敏昭

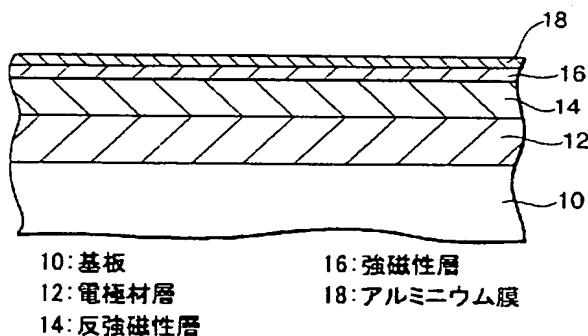
F ターム(参考) 2G017 AA01 AB07 AD55 AD65
5D034 BA03 BA15 CA00 DA07

(54)【発明の名称】 酸化膜形成法と磁気トンネル接合素子の製法

(57)【要約】

【課題】 下地層を酸化することなく薄いアルミナ等の酸化膜を短時間で形成する方法を提供する。

【解決手段】 例えば磁気トンネル接合素子の製法において、Ni—Fe合金等の強磁性層16の上にトンネルバリア膜としてのアルミニナ膜を形成する場合、強磁性層16の上にスパッタ法によりアルミニウム膜18を形成した後反応性スパッタ法によりアルミニウム膜18の上にアルミニナ膜を被着しつつアルミニウム膜18を酸化する。アルミニウム膜18の厚さを1 [nm] とし、被着するアルミニナ膜の厚さを0.2 [nm] とすると、強磁性層16の上には、アルミニウム膜18を酸化したアルミニナ膜と被着したアルミニナ膜との積層からなる厚さ約1.5 [nm] のアルミニナ膜が形成される。強磁性層16の表面は、アルミニウム膜18により酸化が防止される。



10:基板

12:電極材層

14:反強磁性層

16:強磁性層

18:アルミニウム膜

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化性の下地層の上にスパッタ法により導電材を被着して導電膜を形成する工程と、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法により前記導電材の酸化物を前記導電膜の上に被着しつつ前記導電膜を酸化することにより前記導電膜を酸化した第1の酸化膜と被着した酸化物からなる第2の酸化膜とを含む第3の酸化膜を前記下地層の上に形成する工程とを含む酸化膜形成法。

【請求項2】酸化性の第1の強磁性層の上にスパッタ法により導電材を被着して導電膜を形成する工程と、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法により前記導電材の酸化物を前記導電膜の上に被着しつつ前記導電膜を酸化することにより前記導電膜を酸化した第1の酸化膜と被着した酸化物からなる第2の酸化膜とを含む第3の酸化膜をトンネルバリア膜として前記第1の強磁性層の上に形成する工程と、前記トンネルバリア膜の上に前記第1の強磁性層に対向して第2の強磁性層を形成する工程とを含む磁気トンネル接合素子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、アルミナ（酸化アルミニウム）等の酸化膜を形成する方法と、この方法を用いて磁気トンネル接合素子を製造する方法とに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、磁気トンネル接合素子は、磁気ヘッド、磁気メモリ、磁気センサ等に用いる磁気抵抗素子として知られている。そして、磁気トンネル接合素子の製法としては、図10～12に示す方法が知られている（例えば、特開2000-91668号公報参照）。

【0003】図10の工程では、Fe等の強磁性層1の表面にスパッタ法により厚さ2[nm]のアルミニウム膜2を形成する。次に、スパッタ室内に純酸素を導入し、酸素圧力を20[mTorr]～200[mTorr]の範囲内に設定して10分間のあいだアルミニウム膜2を酸化させる。この結果、図11に示すようにアルミニウム膜2の表面にアルミナ膜3が形成される。このアルミナ膜3は、トンネルバリア膜として用いられるものである。この後、図12の工程では、アルミナ膜3の上にスパッタ法によりCo-Fe合金等の強磁性層4を形成する。

【0004】トンネルバリア膜としてアルミナ膜を形成する方法としては、（イ）アルミニウム膜を大気にさらして自然酸化させる方法、（ロ）アルミニウム膜にプラズマ酸化処理を施す方法等も知られている（方法（イ）については特開2000-91668号公報参照、方法（ロ）については特開2000-36628号公報参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前記した（ロ）の従来法によると、酸化が過剰になりやすく、下地層である強磁性層がトンネルバリア膜との界面で酸化されるため、磁気トンネル抵抗変化率が低下するという問題点がある。

【0006】また、前記した（イ）の従来法によると、酸化処理に要する時間が数時間と長いこと、大気中の粉塵によりトンネルバリア膜にピンホールや汚染が生じて膜質不良を招くことなどの問題点がある。

【0007】さらに、図10～12に関して前述した方法は、前記した（イ）の方法の改良に係るものであるが、図11に示すようにアルミナ膜3の下層に未酸化のアルミニウム膜2が残存しやすく、残存するアルミニウム膜2により磁気トンネル抵抗変化率が低下するという問題点がある。その上、アルミニウム膜の酸化が不十分であるため、磁気トンネル接合部の静電耐圧が低いこと、高温放置において磁気トンネル抵抗変化率の経時変化が大きく、磁気トンネル接合素子の信頼性が低下することなどの問題点がある。

【0008】この発明の目的は、下地層を酸化することなく薄い酸化膜を短時間で形成することができる新規な酸化膜形成法を提供することにある。

【0009】この発明の他の目的は、磁気トンネル抵抗変化率、静電耐圧、信頼性及び生産性を向上させることができる新規な磁気トンネル接合素子の製法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】この発明に係る酸化膜形成法は、酸化性の下地層の上にスパッタ法により導電材を被着して導電膜を形成する工程と、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法により前記導電材の酸化物を前記導電膜の上に被着しつつ前記導電膜を酸化することにより前記導電膜を酸化した第1の酸化膜と被着した酸化物からなる第2の酸化膜とを含む第3の酸化膜を前記下地層の上に形成する工程とを含むものである。

【0011】この発明の酸化膜形成法によれば、下地層の上にスパッタ法により導電材を被着して導電膜を形成した後、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法により導電材の酸化物を導電膜の上に被着しつつ導電膜を酸化するようにしたので、下地層の酸化が導電膜で防止されると共に、導電膜の酸化が導電材の酸化物の被着厚さの増大に伴って抑制される。すなわち、この発明では、導電膜に積極的に酸化処置を施すのではなく、導電膜の上に酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法により導電材の酸化物を被着するのに伴って導電膜が酸化される現象を利用しているので、導電膜の厚さと第2の酸化膜の厚さとの比を最適化することにより下地層と導電膜との界面丁度で酸化を停止可能となる。例えば、第2の酸化膜の厚さを導電膜の酸化完了に要する厚さに設定することにより導

電膜のみを酸化し、下地層の酸化を防止することができる。

【0012】この発明の酸化膜形成法においては、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ処理を行なう際に導電膜には酸素プラズマも作用するので、低温でも十分に導電膜を酸化することができる。従って、第3の酸化膜としては、導電膜を酸化した第1の酸化膜と被着した酸化物からなる第2の酸化膜とを含む良質の酸化膜が得られる。また、スパッタ処理を用いるので、薄い酸化膜を短時間で形成可能である。

【0013】この発明の酸化膜形成法において、導電材としては、アルミニウム、チタン、マグネシウム等の金属又はシリコン等の半導体を使用可能である。

【0014】この発明に係る磁気トンネル接合素子の製法は、酸化性の第1の強磁性層の上にスパッタ法により導電材を被着して導電膜を形成する工程と、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法により前記導電材の酸化物を前記導電膜の上に被着しつつ前記導電膜を酸化することにより前記導電膜を酸化した第1の酸化膜と被着した酸化物からなる第2の酸化膜とを含む第3の酸化膜をトンネルバリア膜として前記第1の強磁性層の上に形成する工程と、前記トンネルバリア膜の上に前記第1の強磁性層に対向して第2の強磁性層を形成する工程とを含むものである。

【0015】この発明の磁気トンネル接合素子の製法は、この発明の酸化膜形成法を用いて磁気トンネル接合素子のトンネルバリア膜を形成することを特徴とするものである。このような特徴によれば、第1の強磁性層を酸化することなく導電膜のみを酸化して第1及び第2の酸化膜からなるトンネルバリア膜を形成することができるので、磁気トンネル抵抗変化率を向上させることができ。また、トンネルバリア膜として良質の酸化膜を短時間で形成することができるので、磁気トンネル接合素子の静電耐圧、信頼性及び生産性を向上させることができる。

【0016】

【発明の実施の形態】図1～6は、この発明の一実施形態に係る磁気トンネル接合素子の製法を示すもので、各々の図に対応する工程(1)～(6)を順次に説明する。

【0017】(1)基板10として、シリコン基板の表面に熱酸化法によりシリコンオキサイド膜を形成して絶縁性を持たせたものを用意する。基板10としては、ガラス又は石英からなるものを用いてもよい。

【0018】基板10の表面には、スパッタ法により電極材層12として厚さ15[nm]のTi層及び厚さ300[nm]のCu層を順次に形成する。電極材層12としては、Ti層にCu層を重ねた積層に限らず、Cr又はTiからなる単層を用いてもよい。

【0019】次に、電極材層12の上にスパッタ法によ

り反強磁性層14として厚さ50[nm]のPt-Mn合金層を形成する。反強磁性層14としては、Pt-Mn合金の代りに、Rh-Mn合金、Fe-Mn合金等を用いてもよい。反強磁性層14を形成した後は、反強磁性層14の上にスパッタ法により強磁性層16として厚さ6[nm]のNi-Fe合金層を形成する。強磁性層16としては、Ni-Fe合金に限らず、Ni、Fe、Coのうちのいずれかの金属、Ni、Fe、Coのうちの2つ以上の金属の合金又は金属間化合物等を用いてもよい。

【0020】次に、強磁性層16の上にスパッタ法によりアルミニウム膜18を形成する。アルミニウム膜18の厚さは、例えば0.3～2[nm]とすることができる。このとき、純アルミニウムターゲットを用い、スパッタ条件は、一例として、

A r ガス圧力	8 [mTorr]
D C パワー	100 [W]
基板温度	室温
成膜時間	10 [sec]

とすることができる。

【0021】(2)引き続いて、アルミニウム膜18を形成したのと同じスパッタ室内においてA r ガスの供給を停止する代わりにO₂ガスを導入し、酸化性雰囲気中で反応性スパッタ法によりアルミナ膜20を形成する。アルミナ膜20の厚さは、例えば0.1～0.5[nm]と/orすることができる。このとき、ターゲットは、純アルミニウムのままでし、スパッタ条件は、一例として

O ₂ ガス圧力	8 [mTorr]
D C パワー	100 [W]
基板温度	室温
成膜時間	10 [sec]

とすることができる。この結果、厚さの均一なアルミナ膜20が形成される。アルミナ膜20の厚さは、0.5～2.5[nm]となる。

【0022】図9は、アルミニウム膜18の酸化過程を示すものである。図9(A)に示すように強磁性層16の上にスパッタ処理によりアルミニウム膜18を形成した後、図9(B)に示すように反応性スパッタ処理によりアルミナ膜20bを形成すると、アルミニウム膜18は、反応性スパッタ処理中にO₂ガスの存在やO₂プラズマの作用により酸化され、アルミナ膜20aに変化する。このため、反応性スパッタ処理の終了時に得られるアルミナ膜20bは、図9(C)に示すようにアルミニウム膜18を酸化した第1のアルミナ膜20aと、反応性スパッタ処理で被着したアルミナからなる第2のアルミナ膜20bとで構成される。第2のアルミナ膜20bの厚さをアルミニウム膜18の酸化完了に要する厚さに設定することによりアルミニウム膜18のみを酸化し、強磁性層16の酸化を防ぐことができる。アルミニウム膜18の厚さは、通常、1～2[nm]であり、このよう

な厚さの膜18の酸化が完了するように第2のアルミナ膜20bの厚さを定めるとよい。なお、反応性スパッタ処理は、その前のスパッタ処理とは別のスパッタ室に被処理ウエハを移して行なうようにしてもよい。

【0023】(3) 次に、アルミナ膜20の上にスパッタ法により強磁性層22として厚さ80[nm]のNi-Fe合金層を形成する。強磁性層22としては、Ni-Fe合金に限らず、強磁性層16に関して前述したと同様の強磁性材を用いてもよい。

【0024】(4) 次に、レジスト層をマスクとするイオンミリング処理により電極材層12から強磁性層22までの積層を所定の下部電極パターンに従ってパターニングすることにより電極材層12の残存部からなる下部電極層12Aを形成する。そして、このときのパターニングに用いたレジスト層を除去する。

【0025】次に、レジスト層をマスクとするイオンミリング処理により反強磁性層14から強磁性層22までの積層を所定のパターンに従ってパターニングすることにより図4に示すように反強磁性層14、強磁性層16、アルミナ膜20A(アルミナ膜20の一部)及び強磁性層22の積層を電極層12A上に残存させる。そして、このときのパターニングに用いたレジスト層を除去する。アルミナ膜20Aは、トンネルバリア膜として用いられるものである。

【0026】(5) 次に、レジスト層をマスクとするイオンミリング処理により強磁性層22を所定の素子パターンに従ってパターニングすることにより例えば長辺の長さ120[μm]で短辺の長さ20[μm]の長方形の平面形状にて強磁性層22を図5に示す様にトンネルバリア膜20Aの上に残存させる。そして、このときのパターニングに用いたレジスト層を除去する。

【0027】(6) 基板10の上面にスパッタ法により層間絶縁膜24として厚さ1000[nm]のシリコンオキサイド膜を形成する。そして、レジスト層をマスクとするイオンミリング処理により絶縁膜24に強磁性層22の一部を露呈する接続孔を形成する。この後、絶縁膜24の上にスパッタ法により電極材層として厚さ300[nm]のCu層を形成し、このCu層を所定の上部電極パターンに従ってパターニングすることにより強磁性層22につながる上部電極層26を形成する。

【0028】上記した実施形態では、図5の工程で素子形状を決定したが、図4の工程で素子形状を決定して図5の工程を省略する(図6の工程に移る)ようにしてもよい。

【0029】図6に示した磁気トンネル接合素子において、反強磁性層14は、強磁性層16の磁化の向きを固定すべく作用し、強磁性層16は、固定層となる。一方、強磁性層22は、磁化の向きが自由であり(固定されず)、フリー層となる。

【0030】電極層12A、26間に一定の電流を流し

た状態において、強磁性層22の平面内に外部磁界を印加すると、磁界の向きと強さに応じて強磁性層16、22の間で磁化の相対角度が変化し、この相対角度の変化に応じて電極層12A、26間の電気抵抗値が変化する。磁化の向きが平行状態又は反平行状態になるのにそれぞれ対応して抵抗値が最小又は最大となる。従って、抵抗値の変化に基づいて磁界検出を行なうことができる。

【0031】図7は、この発明に係る磁気トンネル接合素子と従来の磁気トンネル接合素子とで静電耐圧特性を対比して示すものである。この発明に係る磁気トンネル接合素子は、図1~6に関して前述したと同様の方法(素子形状を図4の工程で決定して図5の工程を省略した方法)で製作され、従来の磁気トンネル接合素子は、トンネルバリア膜(図4の20Aに相当)を自然酸化法(アルミニウム膜を大気にさらす方法)で形成した点を除きこの発明に係る磁気トンネル接合素子と同様に製作された。

【0032】図7において、横軸は、一対の電極層(図26の12A、26に対応)に印加した電圧[V]を示し、縦軸は、一対の電極層間の電気抵抗の変化率を示す。カーブS₁₁及びS₂₁は、それぞれこの発明及び従来の磁気トンネル接合素子の静電耐圧特性を示す。図7によれば、この発明に係る磁気トンネル接合素子の方が従来の磁気トンネル接合素子に比べて静電耐圧の高いことがわかる。

【0033】図8は、この発明に係る磁気トンネル接合素子と従来の磁気トンネル接合素子とで280℃の高温放置におけるMR比の経時変化特性を対比して示すものである。特性測定に用いたこの発明及び従来の磁気トンネル接合素子は、図7に関して前述したのと同様のものである。MR比は、最大の磁気トンネル抵抗/最小の磁気トンネル抵抗である。カーブS₁₂及びS₂₂は、それぞれこの発明及び従来の磁気トンネル接合素子の経時変化特性を示す。図8によれば、この発明に係る磁気トンネル接合素子の方が従来の磁気トンネル接合素子に比べてMR比の経時変化が少なく、信頼性が高いことがわかる。

【0034】トンネルバリア膜の作成時間をこの発明に係る磁気トンネル接合素子と従来の磁気トンネル接合素子とで比較したところ、この発明の素子では基板(ウェハ)1枚当たり2分であったのに対し、従来の素子では基板1枚当たり180分であった。比較に用いたこの発明及び従来の磁気トンネル接合素子は、図7に関して前述したのと同様のものである。この発明の素子に関するトンネルバリア膜の作成時間には、前述したアルミニウム膜及びアルミナ膜の成膜時間の他に基板をスパッタ室に出し入れする時間等も含まれる。この発明の製法によれば、トンネルバリア膜の作成時間を大幅に短縮することができ、生産性が向上する。

【0035】この発明は、上記した実施形態に限定されるものではなく、種々の改変形態で実施可能なものである。例えば、次のような変更が可能である。

【0036】(1) 図3の工程で強磁性層22を形成した後、強磁性層22の上にMo等の耐エッチング性の導電膜を形成してもよい。このようにすると、図6の工程で絶縁膜24に選択エッチングで接続孔を形成する際に強磁性層22がエッチングされるのを防ぐことができる。

【0037】(2) 強磁性層22は、単層構造に限らず、例えばNi-Fe合金層の下に厚さ2[nm]のCo層を敷くなどして複数層構造としてもよい。

【0038】(3) 反強磁性層14を上方の強磁性層22の上に形成することにより強磁性層22を固定層とすると共に強磁性層16をフリー層としてもよい。

【0039】(4) トンネルバリア膜20Aの材料としては、金属又は半導体を改変した酸化物(例えばTiO_x, SiO₂, MgO, Al₂O₃+SiO₂ [サイアロン])、窒化物(AIN, Si₃N₄)又は酸化窒化物(AIN-Al₂O₃)等を用いてもよい。

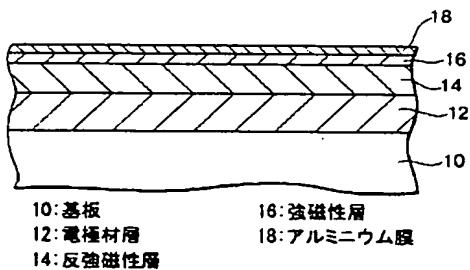
【0040】(5) 電極層12Aの材料としてCu, Ti, Cr等を用いるようにしたが、W, Ta, Au, Mo等の導電性非磁性金属材料を用いるようにしてもよい。電極層26についても、これらの金属材料を使用可能である。

【0041】

【発明の効果】以上のように、この発明の酸化膜形成法によれば、下地層を酸化することなく良質の薄い酸化膜を短時間で形成可能となる効果が得られる。

【0042】また、この発明の磁気トンネル接合素子の製法によれば、この発明の酸化膜形成法によりトンネルバリア膜としての酸化膜を形成するので、磁気トンネル抵抗変化率、静電耐圧、信頼性及び生産性が向上する効果が得られる。

【図1】



【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態に係る磁気トンネル接合素子の製法におけるアルミニウム膜形成工程を示す基板断面図である。

【図2】図1の工程に続くアルミナ膜形成工程を示す基板断面図である。

【図3】図2の工程に続く強磁性層形成工程を示す基板断面図である。

【図4】図3の工程に続くイオンミリング工程を示す基板断面図である。

【図5】図4の工程に続くイオンミリング工程を示す基板断面図である。

【図6】図5の工程に続く絶縁膜形成工程及び電極層形成工程を示す基板断面図である。

【図7】この発明に係る磁気トンネル接合素子と従来の磁気トンネル接合素子とに関して静電耐圧特性を示すグラフである。

【図8】この発明に係る磁気トンネル接合素子と従来の磁気トンネル接合素子とに関して高温放置時のMR比の経時変化特性を示すグラフである。

【図9】アルミニウム膜18の酸化過程を示す断面図である。

【図10】従来の磁気トンネル接合素子の製法におけるアルミニウム膜形成工程を示す断面図である。

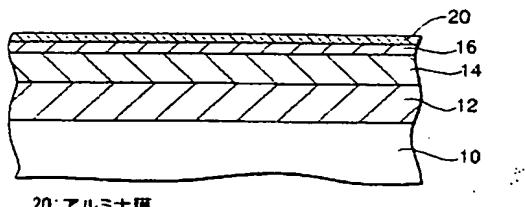
【図11】図9の工程に続くアルミナ膜形成工程を示す断面図である。

【図12】図10の工程に続く強磁性層形成工程を示す断面図である。

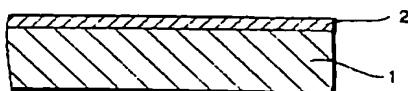
【符号の説明】

10:基板、12:電極材層、12A:電極層、14:反強磁性層、16:強磁性層、18:アルミニウム膜、20:アルミナ膜、20A:トンネルバリア膜、24:絶縁膜。

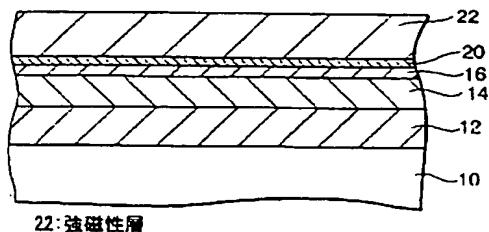
【図2】



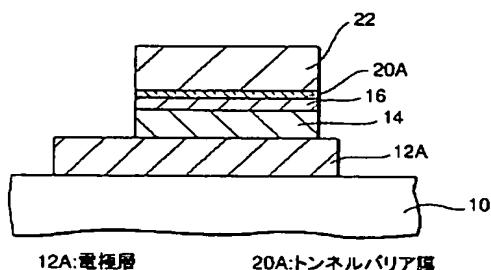
【図10】



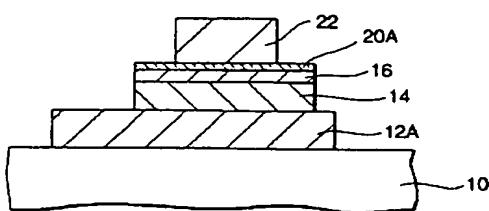
【図3】



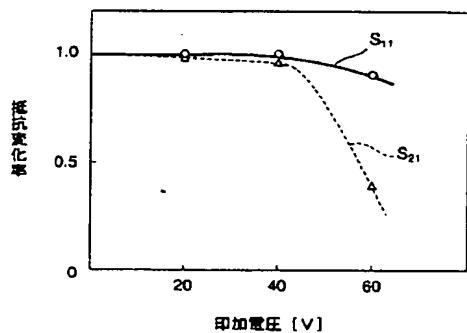
【図4】



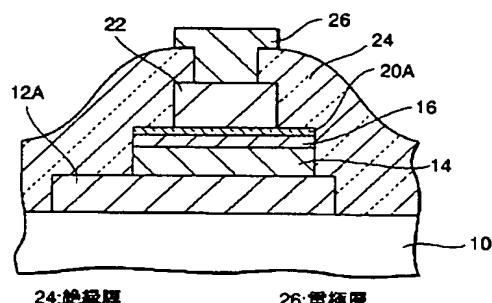
【図5】



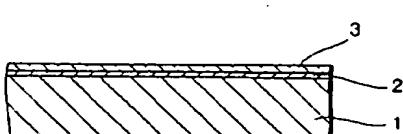
【図7】



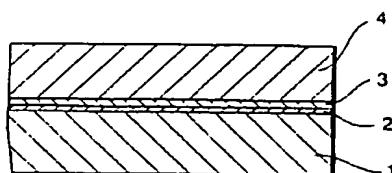
【図6】



【図11】



【図12】



【図9】

